

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年7月14日 (14.07.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/063901 A1

(51)国際特許分類⁷: C09D 11/00, B32B 27/20, 33/00

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/016814

(22)国際出願日: 2003年12月25日 (25.12.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 福田昌宣 (FUKUDA,Masanobu) [JP/JP]; 〒363-0008 埼玉県桶川市坂田971-41 Saitama (JP). 神山達哉 (KOYAMA,Tatsuya) [JP/JP]; 〒335-0034 埼玉県戸

田市 笹目3-7-6 Saitama (JP). 高橋潤 (TAKA-HASHI,Jun) [JP/JP]; 〒168-0081 東京都杉並区宮前5-9-14 Tokyo (JP). 矢野健吉 (YANO,Kenkichi) [JP/JP]; 〒114-0023 東京都北区滝野川6-50-5 Tokyo (JP).

(74)代理人: 志賀正武, 外 (SHIGA,Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): CN, KR, US.

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: INK AND LAMINATE SHEET

(54)発明の名称: インキおよび積層シート

(57)Abstract: An ink comprising metal thin-film fragments of 0.01 to 0.1 μm average thickness and 5 to 25 μm average particle diameter and a binder resin having at least one member selected from the group consisting of a carboxyl group, a phosphoric acid group, a sulfonic acid group, metal salts thereof and an amino group. Further, there is provided a laminate sheet comprising multilaminated at least two synthetic resin films for molding which at any laminate interface have a decoration layer with specular metallic luster, the decoration layer comprised of an ink coating constituted of the above ink, which coating has a thickness of 0.05 to 2.0 μm .

(57)要約: このインキは、平均厚み0.01～0.1 μm 、平均粒子径5～25 μm の金属薄膜細片と、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基及びそれらの金属塩並びにアミノ基からなる群から選ばれる一種以上を有する接着樹脂とを含有する。この積層シートは、複数積層された少なくとも2枚の成型用合成樹脂フィルムの何れかの積層界面に鏡面状金属光沢を有する装飾層を有し、該装飾層が、前記インキからなるインキ皮膜からなり、該皮膜厚が0.05～2.0 μm である。

WO 2005/063901 A1

明細書

インキおよび積層シート

5

技術分野

本発明は、インキおよび積層シートに関するものである。

背景技術

10

従来から、成型部材は一般に射出成型などで成型された後、意匠性、表面保護の観点からスプレー塗装が施され、焼き付けにより架橋させる方法で塗装がなされている。しかしながら、揮発性有機溶剤の排出に対する作業環境保護、外部環境保護の観点から粉体塗料の使用等の無溶剤化が図られている。同時に、着色シートを成型性樹脂と積層させて一体として成型する方法が紹介されている。

特に高輝度の鏡面状金属光沢を有する積層シートとして、アルミ蒸着したポリエチレンテレフタレートフィルムやポリプロピレンフィルム等をドライラミネートした積層シートが知られている。また、特開平5-111991号公報には鱗片状でかつ表面が平滑なアルミニウム粒子を含有するアクリレート系エマルジョンの乾燥硬化皮膜層を有する積層シートが記載されている。

これらのシートは、当初は平面として高輝度の鏡面状金属光沢を有している。しかしながら、蒸着面に展延性が十分ないことや、インキ層を表面層としていることのため、真空成型またはインモールド成型等の成型加工を施した場合に、成型後に光沢のムラを生じ、光沢が低下する等、成型加工に対して鏡面状金属光沢が不十分であった。

また、特開2002-46230号公報には、金属薄膜細片を結着樹脂ワニス中に分散したインキ皮膜を有する積層シートを用いることが提案されている。この方法によれば、展延性や光沢ムラをある程度改善することができる。しかしながら、前記積層シートは、成型加工に対して、見かけ上の光沢を維持しても、用

いている高輝性インキ中の結着樹脂がカルボキシル基等の官能基を有していない。従って、非常に薄い鱗片状の金属薄膜細片と結着樹脂との間の密着性が充分でないため、結着樹脂と金属薄膜細片との界面で剥離が起こり易く、結果としてインキ層が凝集剥離を起こし易い弱点を有している。

このため、一般に、結着樹脂と顔料表面との密着性を向上させる目的で顔料表面をシランカップリング処理したり、カルボン酸、アミノ基などの極性官能基を含有する低分子材料からなる密着性向上剤をインキ中に配合したりすることが行われてきたが十分ではなかった。

そこで本発明では、印刷面が高輝度の鏡面状金属光沢を有し、金属薄膜細片と結着樹脂との間の密着性の高い高輝性インキを提供することを第一の課題とする。該高輝性インキ皮膜層の有する高輝度の鏡面状金属光沢を持ち、且つ成型加工に対する光沢低下の少ない良好な加工性（展延性）を有する積層シートを提供することを第二の課題とする。

15

発明の開示

本発明は、平均厚み $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、平均粒子径 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の金属薄膜細片と、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基及びそれらの金属塩並びにアミノ基からなる群から選ばれる一種以上を有する結着樹脂とを含有するインキである。

本発明は、複数積層された少なくとも2枚の成型用合成樹脂フィルムの何れかの積層界面に鏡面状金属光沢を有する装飾層を有し、該装飾層が、平均厚み $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、平均粒子径 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の金属薄膜細片と、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基及びそれらの金属塩並びにアミノ基からなる群から選ばれる一種以上を有する結着樹脂とを含有するインキからなるインキ皮膜からなり、該皮膜厚が $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする積層シートである。

上記本発明により、印刷面に高輝度の鏡面状金属光沢を与え、金属薄膜細片と結着樹脂との間の、密着性の高い高輝性インキ、および成型時に必要な展延性を

有する積層シートが提供される。

発明を実施するための最良の形態

5 本発明は、印刷面に高輝度の鏡面状金属光沢を与える高輝性インキ、およびそのインキを用いた高輝度の鏡面状金属光沢を有する積層シート、特に自動車関連部材、建材部材、家電品等の外装塗装不要の成型用に用いる積層シートに関する。

上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、金属薄膜細片と結着樹脂を有する高輝性インキにおいて、特定の形状の金属薄膜細片とともに、特定の官能基を有する結着樹脂を用いることにより、金属薄膜細片と結着樹脂との間の、密着性の格段の向上が見られた。また該高輝性インキの皮膜層を有する積層シートが高輝度の鏡面状金属光沢とともに優れた展延性を有することを見出すことにより、上記課題を解決し本発明に至った。

15 1. インキ

本発明のインキは、金属薄膜細片を結着樹脂ワニス中に分散した、高輝度の鏡面状金属光沢を発現する高輝性インキである。金属薄膜細片のインキ中の不揮発分に対する含有量は、10～60質量%の範囲であることが好ましく、20～45質量%であることがさらに好ましい。通常メタリックインキには金属粉が使用されるが、金属薄膜細片を使用した場合は、該インキを印刷又は塗布した際に金属薄膜細片が被塗物表面に対して平行方向に配向する結果、従来の金属粉では得られない高輝度の鏡面状金属光沢が得られる。

(金属薄膜細片)

本発明の高輝性インキに用いられる金属薄膜細片の金属としては、アルミニウム、金、銀、銅、真鍮、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロム、ステンレス等を使用することができる。金属を薄膜にする方法としては、アルミニウムのように融点の低い金属の場合は蒸着を、金、銀、銅など展性を有する場合は展延を、融点が高く展性も持たない金属の場合は、スパッタリング等を挙げることができる。これらの中でも、蒸着金属薄膜から得た金属薄膜細片が好ましく用いら

れる。金属薄膜の厚さは、0.01～0.1 μmの範囲であり、好ましくは0.02～0.08 μmであり、さらに好ましくは0.02～0.045 μmである。インキ中に分散させる金属薄膜細片の平均粒子径は、5～25 μmの範囲であり、好ましくは10～15 μmである。平均粒子径が5 μm未満の場合は、塗膜の光沢が不十分となり、25 μmを超えると金属薄膜細片が配向しにくくなるので光沢が低下する。またインキを、グラビア方式あるいはスクリーン印刷方式で印刷又は塗布する場合は、版の目詰まりの原因となる。

以下に金属薄膜細片の作成方法を、特に好ましい蒸着法を例として説明する。金属を蒸着する支持体フィルムには、ポリオレフィンフィルムやポリエステルフィルムなどを使用することができる。まず支持体フィルム上に塗布によって剥離層を設けた後、剥離層上に所定の厚さになるよう金属を蒸着する。蒸着膜面には、酸化を防ぐためトップコート層を塗布する。剥離層およびトップコート層形成用のコーティング剤は同一のものを使用することができる。

剥離層、あるいはトップコート層に使用する樹脂は、特に限定されない。具体的にはたとえば、セルロース誘導体、アクリル樹脂、ビニル系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、EVA樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩素化EVA樹脂、石油系樹脂等を挙げることができる。また溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル等を使用することができる。

上記金属蒸着フィルムを、剥離層およびトップコート層を溶解する溶剤中に浸漬して攪拌し、金属蒸着膜を支持体フィルムから剥離する。この後、さらに攪拌して金属蒸着薄膜細片の平均粒子径を約5～25 μm、好ましくは10～15 μmとし、濾別、乾燥する。溶剤は、剥離層あるいはトップコート層に使用する樹脂を溶解すること以外に、特に限定はない。

金属蒸着薄膜細片は、インキ中における分散性を高めるために表面処理したも

のが好ましい。表面処理剤としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸等の有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、エチルセルロース等のセルロース誘導体が挙げられる。

5 (結着樹脂)

結着樹脂としては、カルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基及びそれらの金属塩並びにアミノ基の何れか一種以上の基を有する樹脂を用いることができる。樹脂中にこれらの基を 50～500 mmol/kg 程度、より好ましくは 50～250 mmol/kg 有することが好ましい。具体的にはたとえば、塗料用アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル-酢ビ樹脂、エチレン-酢ビ樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩素化オレフィン樹脂、エチレン-アクリル樹脂などの重合系樹脂の重合時に共重合成分として、(メタ)アクリル酸や無水マレイン酸、フマル酸および/またはその塩、(メタ)アクリロイロキシエチルスルホニルナトリウム塩、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリル酸エステル等を用いたもの；あるいは塗料用ポリウレタン樹脂(アミド変性、ウレア変性、エポキシ変性したものでもよい)、ポリエステル樹脂(アミド変性、ウレア変性、エポキシ変性したものでもよい)などの縮合系樹脂の縮合時に、共縮合成分として、ポリオール成分、ポリカルボン酸成分の一部に、2,2-ジメチロールプロピオン酸、スルホン酸基を有するフタル酸、ジエタノールアミノエチル燐酸又はその塩等を用いたもの；石油系樹脂、エポキシ樹脂、セルロース誘導体樹脂等を塩化酢酸、ブロム酢酸、濃硫酸などで変性したもの等が好ましく用いられる。これらの中でも、カルボキシル基又はスルホン酸基を有するウレタン樹脂、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、カルボキシル基又はスルホン酸基を有するアクリル樹脂等が特に好ましい。更に、成型工程に於いて、装飾層を十分に展延させるために、結着樹脂として、成型用合成樹脂フィルムの軟化点より低い軟化点を有する樹脂が好ましい。その差が 20°C 以上有ることがさらに好ましい。これらの結着樹脂を用いることによって、積層シート中の装飾層が、容易に凝集剥離することを防止することができる。

(酸無水物)

本発明の高輝性インキには、保存安定性向上のために酸無水物を添加することができる。本発明の高輝性インキは、長期に保存すると、インキの増粘やゲル化を起こすことがあるが、酸無水物の添加によって、それを防止することができる。酸無水物としては、一塩基酸の無水物、たとえば無水酢酸；二塩基酸の無水物、たとえば、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸；三塩基酸の無水物、たとえば、無水トリメリット酸；四塩基酸無水物、たとえば、ピロメリット酸二無水物およびこれらの置換化合物が挙げられる。なかでも、二塩基酸の無水物が好ましい。これらの酸無水物の好ましい含有量は、高輝性インキ中の金属薄膜細片に対し、無水酸基部分として0.01～30質量%含有することが好ましく、0.1～20質量%含有することがより好ましく、1.0～15質量%含有することがさらに好ましい。0.01%未満ではインキ安定化の効果がなく、30%を越えると、かえって安定性が悪化することがある。ここで、酸無水物の無水酸基部分とは、 $-C(=O)OC(=O)-$ 基(分子量72)をさす。

15 (添加剤)

本発明の高輝性インキには、必要に応じて、消泡、沈降防止、顔料分散、流動性改質、ブロッキング防止、帶電防止、酸化防止、紫外線吸収、内部架橋等を目的として、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料等に使用されている各種添加剤を使用することができる。このような添加剤としては、着色用顔料、染料、ワックス、可塑剤、レベリング剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、キレート化剤、ポリイソシアネート等を挙げることができる。

(溶剤)

本発明の高輝性インキは溶剤系のインキであって、そこに用いられる溶剤は、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料等に使われている公知慣用の溶剤を使用することができる。具体的にはたとえば、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、メタノ

一ル、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレンジコールモノメチルエーテル等のアルキレンジコールモノアルキルエーテル及びそれらの酢酸エステル類等を挙げることがで
5 きる。

(インキの調製方法)

本発明の高輝性インキに鏡面状金属光沢を発現させるために配合する金属蒸着薄膜細片は厚さ $0.01\sim0.1\mu\text{m}$ 、平均粒子径 $5\sim25\mu\text{m}$ 、好ましくは厚さ $0.02\sim0.45\mu\text{m}$ 、平均粒子径 $10\sim15\mu\text{m}$ である。上記練肉を行つた場合は金属蒸着薄膜細片が微粒子化してしまい、鏡面状金属光沢が極端に低下する。したがって、本発明の高輝性インキにおいては練肉は行わず、単に前記結着樹脂、金属蒸着薄膜細片および溶剤からなる配合原料をミキサーで混合して高輝性インキとする。

2. 積層シート

15 本発明の積層シートは、複数積層された少なくとも2枚の成型用合成樹脂フィルムの何れかの積層界面に本発明の高輝性インキによる高輝度の鏡面状金属光沢を有する装飾層を有する積層シートである。

(成型用合成樹脂フィルム)

本発明に用いる成型用合成樹脂フィルムとしては、透明、半透明又は着色剤含有の单層又は多層フィルムであつて、延伸性を有するフィルムが用いられる。
20 尚、透明又は半透明とは、透明又は半透明の着色クリアの場合も含むものとする。装飾層の少なくとも一方の側の成型用合成樹脂フィルムが透明又は半透明であることが好ましい。

真空成型等の熱による成型工程が必要な場合には、熱可塑性樹脂を主体として含有するフィルムが好ましい。例を挙げれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリル樹脂、シリコンーアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリウレタン、ナイロン、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルフルオネート、ポリビニリデンフルオネート等の熱可

塑性樹脂が好ましく用いられる。これらの中でも、好ましくは軟化点が60～300°Cの範囲であるフィルムが、より好ましくは70～220°Cの範囲であるフィルムが、さらに好ましくは80～190°Cの範囲であるフィルムが用いられる。

5 (装飾層)

本発明の積層シートに用いる装飾層は、複数積層された少なくとも2枚の成型用合成樹脂フィルムの何れかの積層界面に位置し、本発明の高輝性インキからなる皮膜を含有し、その皮膜厚が0.05～2.0μm、好ましくは0.5～2.0μm、さらに好ましくは1.0～2.0μmである、高輝度の鏡面状金属光沢を有する層である。皮膜厚を1μm未満に設定する場合は、皮膜中の金属薄膜細片の含有量を20～60質量%にすることが好ましい。

(印刷または塗工方法)

本発明の積層シートの装飾層の印刷又は塗工方式は、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の印刷方式、グラビアコーティング、グラビアリバースコーティング、フレキソコーティング、プランケットコーティング、ロールコーティング、ナイフコーティング、エアナイフコーティング、キスタッチコーティング、キスタッチリバースコーティング及びコンマコーティング、コンマリバースコーティング、マイクログラビアコーティング等の塗工方式を用いることができる。

(積層)

20 印刷又は塗工された装飾層にさらに前記した各種の成型用合成樹脂フィルムから選ばれた成型用合成樹脂フィルムを積層する。この積層には、装飾層と成型用合成樹脂フィルムの界面に接着剤を介しても介さなくても良い。接着剤としては、ドライラミネート接着剤、ウェットラミネート接着剤、ヒートシール接着剤、ホットメルト接着剤等が好ましく用いられる。上記のように成型用合成樹脂フィルムと装飾層の界面に、接着剤層を有してもよいが、特別の接着剤層を用いない熱ラミネートでも良い。この場合は装飾層の接着樹脂に常温から60°C程度で接着性を有する樹脂を用いれば良い。

金属薄膜細片および接着樹脂を含む高輝性インキ皮膜を有し、高輝度の鏡面状金属光沢を有する装飾層には、さらに着色剤含有インキの皮膜を積層することも

できる。また、装飾層と着色剤含有インキの皮膜の間に透明ニス層を設けても良い。また、装飾層には、透明ニス層を介して、装飾層と同様のインキ皮膜を積層されていても良い。着色剤含有インキに用いられるワニス用接着樹脂としては、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、ビニリデン樹脂、エチレンー酢ビ樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩素化オレフィン樹脂、エチレンーアクリル樹脂、石油系樹脂、セルロース誘導体樹脂等の熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。またインキ皮膜を有する装飾層が十分に展延するために、成型用合成樹脂フィルムに含有される樹脂の軟化点より低い軟化点を有する樹脂が好ましい。

装飾層にさらに積層してもよい着色剤含有インキ皮膜の乾燥膜厚は0.05～100μm程度が好ましく、0.5～30μm程度がより好ましく、0.5～15μm程度がさらに好ましい。着色剤含有インキ皮膜を有する場合、表面層からは、高輝性インキ皮膜を透し、着色された高輝度の鏡面状金属光沢の意匠性を得ることができる。この場合、本発明の高輝性インキ皮膜を有する装飾層の膜厚は、透過性の観点から1.0μm以下程度であることが好ましく、0.05以上0.7μm以下程度であることがより好ましい。

また、装飾層にさらに積層される着色剤含有インキ皮膜を、高輝度の鏡面状金属光沢を有する装飾層と同色系のインキにした場合には、着色剤含有インキ皮膜により隠蔽性を付与することができる。

20 (接着剤)

装飾層は、成型用合成樹脂フィルムを介して複数層有っても良い。装飾層と成型用合成樹脂フィルムの界面に接着剤を介して接着する場合、接着剤としては、ドライラミネート接着剤、ウェットラミネート接着剤、ヒートシール接着剤、ホットメルト接着剤等が好ましく用いられる。

25 (粘着剤)

本発明の積層シートでは、一方の成型用合成樹脂フィルムに、更に粘着剤層を設けることが出来る。粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、ポリアルキルシリコン系、ウレタン系、ポリエステル系等が好ましく用いられる。

(保護層)

本発明の積層シートでは、成型の際の表面層側に、意匠性、耐摩擦性、耐擦傷性、耐候性、耐汚染性、耐水性、耐薬品性及び耐熱性等の性能を付与するため5に、透明、半透明若しくは着色クリアのトップコート層を1層以上設けることができる。トップコート剤としては積層シートの展延性を阻害しない限り、ラッカータイプ、イソシアネート又はエポキシ等による架橋タイプ、UV架橋タイプ又はEB架橋タイプが好ましく用いられる。

(着色クリア層)

意匠性を付与するために、及び／又は密着性向上のために、透明又は半透明の成型用合成樹脂フィルムと装飾層の間に、透明又は半透明の着色クリア層を設け10ことができる。

(用途)

本発明の積層シートは各種成型法の表面層として用いることができる。例を挙げると、透明又は半透明の成型用合成樹脂フィルムを表面側に配置し、熱成型により三次元形状を有する予備成型体とした後、射出成型金型内にインサートし、15射出樹脂と一体化するインサート射出成型法で成型することができる。更には、射出成型金型にシート状で挿入し、金型内で射出樹脂と一体化するインモールド射出成型法で成型することができる。本発明の積層シートの優れた展延性により、展延度合いの大きい箇所も意匠性、即ち高い鏡面状金属光沢を保つことができる。

20 (展延性)

展延性を、表面光沢値の変化率を用いて、以下の様に定義する。積層シートを構成する材料の軟化点よりも高い温度で成型加工を行った後、積層シートの厚さを測定し、成型加工前と同じ厚さを有する部分（非展延部）及び、成型加工前の1／2の厚さを有する部分（200%展延部）についての表面光沢を、光沢計：micro-TRI-gloss (BYK Gardner製) を用い、透明又は半透明の成型用合成樹脂フィルムの側から、60°／60°の条件で測定する。表面光沢値の変化率＝（非展延部の光沢値－200%展延部の光沢値）÷（非展延部の光沢値）×100（%）と定義する。

本発明の積層シートの展延性は、200%展延時に於ける、透明又は半透明の

成型用合成樹脂フィルム側の表面光沢値の変化率が目安となるが、20%以下であることが好ましい。特に10%以下が好ましい。

実施例

以下に、実施例をもって、本発明を具体的に説明するが、これらに何ら制限されるものではない。実施例中の、部および%は、質量部、質量%を表す。

一高輝性インキ実施例一

(実施例及び比較例インキの調製)

以下の条件で、アルミニウム薄膜細片及びアルミニウム薄膜細片スラリーを調製した。

(アルミニウム薄膜細片)

ニトロセルロース (HIG7) を、酢酸エチル：イソプロピルアルコール=6:4の混合溶剤に溶解して6%溶液とした。該溶液を、スクリーン線数175線／インチ、セル深度25μmのグラビア版でポリエチルフィルム上に塗布して剥離層を形成した。十分乾燥した後、剥離層上に厚さが0.04μmとなるようアルミニウムを蒸着した。この蒸着膜面に、剥離層に使用したものと同じニトロセルロース溶液を、剥離層の場合と同じ条件で塗布し、トップコート層を形成した。

上記蒸着フィルムを、酢酸エチル：イソプロピルアルコール=6:4の混合溶剤中に浸漬してポリエチルフィルムからアルミニウム蒸着膜を剥離した。こののち、大きさが約150μmとなるよう攪拌機でアルミニウム蒸着膜を粉碎し、アルミニウム薄膜細片を調製した。

(アルミニウム薄膜細片スラリー)

	前記アルミニウム薄膜細片	10部
	酢酸エチル	35部
25	メチルエチルケトン	30部
	イソプロピルアルコール	30部

上記を混合し、攪拌しながら、下記組成のニトロセルロース溶液5部を加えた。

ニトロセルロース (HIG1/4)	25%
酢酸エチル：イソプロピルアルコール=6:4混合溶剤	75%

上記混合物を、温度を35°C以下に保ちながら、ターボミキサーを使用して、アルミニウム薄膜細片の平均粒子径が5～25μmになるまで攪拌し、アルミニウム薄膜細片スラリー（不揮発分10%）を調製した。

（1）インキ1

5	前記アルミニウム薄膜細片スラリー（不揮発分10%）	30部
	結着樹脂 カルボキシル基含有塩ビー酢ビ樹脂 (UCC社製「ビニライト VMCH」、カルボキシル基濃度2	
10	0.4mmol/kg)	
	ウレタン樹脂 (荒川化学製「ポリウレタン2593」不揮発分32%)	8部
	酢酸エチル	23部
	メチルエチルケトン	26部
	イソプロパノール	10部

上記を混合し、不揮発分中のアルミニウム薄膜細片濃度35質量%であるインキ1を調製した。

（2）インキ1-A

前記した実施例インキ1、100部に、大日本インキ化学工業株式会社製、エピクロンB-4400を1部（無水酸部分含有量55%、インキ中のアルミニウム薄膜細片に対して18.3%）配合し、酸無水物を含むインキ1-Aを調製した。

（3）インキ2

25	前記アルミニウム薄膜細片スラリー（不揮発分10%）	30部
	結着樹脂 カルボキシル基含有ウレタン樹脂 (大日本インキ化学工業社製タイフォース (登録商標) 品番：NT-810-45 (不揮発分45%)、カルボキシル基濃度239mmol/kg)	12部
	酢酸エチル	28部
	メチルエチルケトン	20部
	イソプロパノール	10部

上記を混合し、不揮発分中のアルミニウム薄膜細片濃度35質量%であるインキ

2を調製した。

(4) インキ2-A

前記したインキ2、100部に、トリメリット酸無水物を0.5部（無水酸部分含有量37.5%、インキ中のアルミニウム薄膜細片に対して6.3%）配合
5し、酸無水物を含むインキ2-Aを調製した。

(5) インキ2-B

前記したインキ2、100部に、ドデセニル無水コハク酸を0.04部（無水酸部分含有量28%、インキ中のアルミニウム薄膜細片に対して0.37%）配合し、酸無水物を含むインキ2-Bを調製した。

(6) インキ3

前記アルミニウム薄膜細片スラリー（不揮発分10%） 30部

結着樹脂 スルホン酸含有ウレタン樹脂（タケダ薬品工業社製

「E-760」不揮発分30%、

スルホン酸基濃度100mmol/kg）

18部

酢酸エチル

12部

メチルエチルケトン

40部

上記を混合し、不揮発分中のアルミニウム薄膜細片濃度35質量%であるインキ3を調製した。

(7) インキ4

前記アルミニウム薄膜細片スラリー（不揮発分10%） 30部

結着樹脂 水酸基含有塩ビー酢ビ樹脂

3部

（UCC社製「ビニライト VAGH」）

ウレタン樹脂

（荒川化学製「ポリウレタン2593」不揮発分32%） 8部

酢酸エチル

28部

メチルエチルケトン

21部

イソプロパノール

10部

上記を混合し、不揮発分中のアルミニウム薄膜細片濃度35質量%であるインキ

4を調製した。

(8) インキ5

	アルミニペースト(不揮発分13%)	25部
	(ハイプリントTD-200T:東洋アルミニウム社製)	
5	ウレタン樹脂(荒川化学製「ポリウレタン2593」)	20部
	酢酸エチル	27部
	メチルエチルケトン	18部
	イソプロパノール	10部

上記を混合し、不揮発分中のアルミニウムペースト濃度35質量%であるインキ
10 5を調製した。

(接着剤調製例D-1)

主剤として、芳香族ポリエーテルウレタン樹脂(ディックドライ(登録商標)、
品番:AS-106A、大日本インキ化学工業社製)100部及び硬化剤として、エポキシ(LR-100:大日本インキ化学工業社製)10部からなる2液
15 型接着剤(以下、接着剤D-1)を得た。

インキ評価用の成型用合成樹脂フィルムとして、透明で表面光沢値が150
(60°/60°)、厚さ100μmのゴム変性PMMAフィルム(以下、フィルムA)、および、グレー、不透明で厚さ300μmのABSフィルム(以下、フィルムC)を用いた。

20 (実施例1)

層構成を、フィルムA/インキ1/接着剤D-1/フィルムCとし、インキ1はグラビアコーティングにて、乾燥膜厚2.0μmに1回塗工、接着剤D-1はグラビアコーティングにて、塗布量5.0g/m²に塗工した。得られたシートを40°Cで3日間エージングした後、表面光沢値及び剥離強度を測定した。表面光沢値は、
25 光沢計:micro-TRI-gloss(BYK Gardner製)を用い、60°/60°の条件で測定した。剥離強度は、フィルムAとフィルムCをT字剥離し、剥離強度(N/インチ)を測定した。結果を表1に示す。

(実施例2)

実施例1のインキ1をインキ2に変えた他は実施例1と同様に、表面光沢値及び

剥離強度を測定した。

(実施例 3)

実施例 1 のインキ 1 をインキ 3 に変えた他は実施例 1 と同様に、表面光沢値及び剥離強度を測定した。

5 (実施例 4)

実施例 1 のインキ 1 をインキ 1-A に変えた他は実施例 1 と同様に、表面光沢値及び剥離強度を測定した。

(実施例 5)

10 実施例 1 のインキ 1 をインキ 2-A に変えた他は実施例 1 と同様に、表面光沢値及び剥離強度を測定した。

(実施例 6)

実施例 1 のインキ 1 をインキ 2-B に変えた他は実施例 1 と同様に、表面光沢値及び剥離強度を測定した。

(比較例 1)

15 実施例 1 のインキ 1 をインキ 4 に変えた他は実施例 1 と同様に、表面光沢値及び剥離強度を測定した。

(比較例 2)

実施例 1 のインキ 1 をインキ 5 に変えた他は実施例 1 と同様に、表面光沢値及び剥離強度を測定した。

20 又、実施例、比較例各インキについて、グラビア塗工した残肉を、密閉して 40 °C の恒温槽に 1 週間保管し、液の状態を観察した。粘度はリゴー社製ザーンカップ N o. 3 による落下秒数で、室温 23 °C で測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

	インキ	表面光沢値	層間剥離強度(N/インチ)	調製時粘度	40 °C 7 日後粘度
実施例 1	インキ 1	151	6.0	19	ゲル化
実施例 2	インキ 2	150	7.4	21	106

実施例3	インキ3	150	6.2	20	96
実施例4	インキ1-A	150	6.0	19	20
実施例5	インキ2-A	150	7.4	21	22
実施例6	インキ2-B	151	8.3	21	24
比較例1	インキ4	150	0.4	18	19
比較例2	インキ5	90	16.7	17	18

—積層シート実施例—

(アルミ蒸着フィルムの作成)

ゴム変性PMMAフィルム(フィルムA)にアクリル系蒸着アンカー剤(MET No. 1850:大日本インキ化学工業社製)をグラビアコーティングにて、乾燥膜厚1.0 μmに塗工し、塗工面にアルミニウムを0.06 μm蒸着した。

(透明ニスの調製)

ウレタン樹脂(ポリウレタン2593:荒川化学社製)50部、酢酸エチル30部、メチルエチルケトン20部、酢酸エチル10部を配合し透明ニスを得た。

成型用合成樹脂フィルムとして、インキの評価と同様にして、透明で表面光沢値が150(60°/60°)、厚さ100 μmのゴム変性PMMAフィルム(以下、フィルムA)、および、グレー、不透明で厚さ300 μmのABSフィルム(以下、フィルムC)を用い、以下の層構成で、積層シートを作成し、非延伸部、200%延伸部の表面光沢値を測定した。

(実施例7)

層構成を、フィルムA/インキ1/接着剤D-1/フィルムCとし、インキ1はグラビアコーティングにて、乾燥膜厚2.0 μmに1回塗工、接着剤D-1はグラビアコーティングにて、塗布量5.0 g/m²に塗工した。得られた積層シートを40°Cで3日間エージングし、その後、真空成型法にて成型加工した。成形加工は、底面が1辺5 cm、開口面が1辺7 cmの正方形であり、側面の稜が2 cmの台形状の試験用金型を用いることにより、底面部が延伸せず、側面部が200%延伸するように加工した。

尚、成型加工は、シート温度155°C、金型温度60～80°Cの条件にて真空成型法で行った。

(実施例8)

実施例7のインキ1をインキ2に変えた他は、実施例7と同様にして積層シートを作成し、成型加工を施した。

(実施例9)

実施例7のインキ1をインキ3に変えた他は、実施例7と同様にして積層シートを作成し、成型加工を施した。

(実施例10)

層構成を、フィルムA／インキ1／ニス／インキ1／接着剤D-1／フィルムCとし、インキ1は何れもグラビアコーテーにて、乾燥膜厚2.0μmに塗工し、ニスはグラビアコーテーにて、乾燥膜厚4.0μmに塗工し、接着剤D-1はグラビアコーテーにて、乾燥塗布量5.0g/m²に塗工した。実施例7と同様の成型加工を施した。

(実施例11)

層構成を、フィルムA／インキ2／接着剤D-1／フィルムA／インキ2／接着剤D-1／フィルムCとし、インキ2は何れもグラビアコーテーにて、乾燥膜厚2.0μmに塗工し、接着剤D-1はグラビアコーテーにて、乾燥塗布量5.0g/m²に塗工した。実施例7と同様の成型加工を施した。

(実施例12)

実施例7のインキ1をインキ1-Aに変えた他は、実施例7と同様にして積層シートを作成し、成型加工を施した。

(実施例13)

実施例7のインキ1をインキ2-Aに変えた他は、実施例7と同様にして積層シートを作成し、成型加工を施した。

(実施例14)

実施例10の層構成で、インキ1をインキ1-Aに変えた他は、実施例10と同様にして積層シートを作成し、成型加工を施した。

(実施例15)

層構成を、フィルムA／インキ2-B／接着剤D-1／フィルムA／インキ2-A／接着剤D-1／フィルムCとし、インキ2-B、2-Aは何れもグラビアコーターにて、乾燥膜厚 $2.0\mu\text{m}$ に塗工し、接着剤D-1はグラビアコーティングにて、乾燥塗布量 5.0g/m^2 に塗工した。実施例7と同様の成型加工を施した。

5 た。

(比較例3)

実施例7のインキ1をインキ4に変えた他は、実施例7と同様にして積層シートを作成し、成型加工を施した。

(比較例4)

10 実施例7のインキ1をインキ5に変えた他は、実施例7と同様にして積層シートを作成し、成型加工を施した。

(比較例5)

15 層構成を、アルミ蒸着フィルム／接着剤D-1／フィルムCとし、接着剤D-1はグラビアコーティングにて、乾燥塗布量 5.0g/m^2 に塗工した。実施例7と同様の成型加工を施した。

成型加工後、加工前の積層シートの厚さと同じ厚さを有する部分(非展延部)及び、加工前の厚さの $1/2$ の厚さを有する部分(200%展延部)についての表面光沢を、光沢計：micro-TRI-gloss (BYK Gardner 製)を用い、 $60^\circ/60^\circ$ の条件で測定した。積層シートの評価結果を、表20 2に示す。

表2

	非展延部光沢値	200%展延部 光沢値	変化率 (%)
実施例7	151	146	3
実施例8	150	145	3

実施例 9	150	146	3
実施例 10	149	144	3
実施例 11	150	145	3
実施例 12	150	145	3
実施例 13	150	145	3
実施例 14	149	144	3
実施例 15	151	146	3
比較例 3	150	145	3
比較例 4	90	70	22
比較例 5	300	測定不可	—

表2における「測定不可」は、アルミ蒸着層が塗膜切れのため測定不可を示す。

産業上の利用可能性

5

本発明によれば、印刷面に高輝度の鏡面状金属光沢を与え、且つ剥離強度の高い高輝性インキを提供できる。また高輝度の鏡面状金属光沢を有し、且つ、成型時に光沢変化の少ない優れた積層シートを提供できる。

請求の範囲

1. 平均厚み $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、平均粒子径 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の金属薄膜細片と、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基及びそれらの金属塩並びにアミノ基からなる群から選ばれる一種以上を有する結着樹脂とを含有するインキ。
5
2. 請求項1に記載のインキであって、酸無水物を含有する。
3. 請求項2に記載のインキであって、前記金属薄膜細片に対し、前記した酸無水物は、 $-\text{C}(\text{=O})\text{OC}(\text{=O})-$ 基としての無水酸基部分を、 $0.01 \sim 3$ 10
0質量%を含有する。
4. 請求項1に記載のインキであって、インキ中の不揮発分に対する金属薄膜細片の含有量が $10 \sim 60$ 質量%であって、前記結着樹脂が、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基及びそれらの金属塩並びにアミノ基からなる群から選ばれる一種以上を、 $50 \sim 500 \text{ mmol/kg}$ 有する。
15
5. 複数積層された少なくとも2枚の成型用合成樹脂フィルムの何れかの積層界面に鏡面状金属光沢を有する装飾層を有し、該装飾層が、
20 平均厚み $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、平均粒子径 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の金属薄膜細片と、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基及びそれらの金属塩並びにアミノ基からなる群から選ばれる一種以上を有する結着樹脂とを含有するインキからなるインキ皮膜からなり、該皮膜厚が $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする積層シート。
25
6. 請求項5に記載の積層シートであって、装飾層の少なくとも一方の側の成型用合成樹脂フィルムが透明又は半透明のフィルムである。
7. 請求項5に記載の積層シートであって、成型用合成樹脂フィルムが熱可塑性

樹脂を含有する。

8. 請求項 5 に記載の積層シートであって、成型用合成樹脂フィルムが熱可塑性樹脂を含有し、装飾層の結着樹脂の軟化点が、該熱可塑性樹脂の軟化点よりも低

5 い。

9. 請求項 5 に記載の積層シートであって、成型用合成樹脂フィルムと装飾層の界面に、接着剤層を有する。

10 10. 請求項 5 に記載の積層シートであって、装飾層の少なくとも 1 方の側の成型用合成樹脂フィルムが透明又は半透明のフィルムである積層シートであって、
200 % 展延時に於ける透明又は半透明の成型用合成樹脂フィルム側の表面光沢
値の変化率が 20 % 以下である。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09D11/00, B32B27/20, B32B33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09D11/00-11/20, B32B27/20, B32B33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-51758 A (Pentel Co., Ltd.), 23 March, 1985 (23.03.85), Claims; examples (Family: none)	1, 4
Y	JP 2003-342509 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 03 December, 2003 (03.12.03), Claims; Par. Nos. [0003] to [0012]; examples (Family: none)	2, 3, 5-10
Y	JP 2002-46230 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 12 February, 2002 (12.02.02), Claims; Par. Nos. [0021] to [0029]; examples (Family: none)	2, 3
Y	JP 2002-46230 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 12 February, 2002 (12.02.02), Claims; Par. Nos. [0021] to [0029]; examples (Family: none)	5-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 March, 2004 (24.03.04)	Date of mailing of the international search report 13 April, 2004 (13.04.04)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-139892 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; Par. Nos. [0026] to [0028]; examples (Family: none)	1, 4 ~ 2, 3, 5-10
X A	JP 2001-40263 A (Pentel Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims; examples (Family: none)	1, 4 ~ 2, 3, 5-10
X A	US 6616741 B1 (Sakura Color Products Corp.), 09 September, 2003 (09.09.03), Claims; examples & JP 2001-26730 A	1, 4 2, 3, 5-10
E, A	JP 2004-35848 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 05 February, 2004 (05.02.04), Claims; examples (Family: none)	1-10
E, A	JP 2004-35849 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 05 February, 2004 (05.02.04), Claims; examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C09D11/00, B32B27/20, B32B33/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C09D11/00-11/20, B32B27/20, B32B33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 60-51758 A (ぺんてる株式会社) 1985. 0 3. 23, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 4
Y		2, 3, 5-10
Y	J P 2003-342509 A (大日本インキ化学工業株式会 社) 2003. 12. 03, 【特許請求の範囲】, 【0003】-【001 2】, 【実施例】 (ファミリーなし)	2, 3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.03.2004

国際調査報告の発送日

13.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

松本 直子

4V 3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-46230 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002. 02. 12, 【特許請求の範囲】 , 【0021】 - 【0029】 , 【実施例】 (ファミリーなし)	5-10
X	JP 2001-139892 A (東洋紡績株式会社) 2001. 05. 22, 【特許請求の範囲】 , 【0026】 - 【0028】 , 【実施例】 (ファミリーなし)	1, 4
A		2, 3, 5-10
X	JP 2001-40263 A (ぺんてる株式会社) 2001. 02. 13, 【特許請求の範囲】 , 【実施例】 (ファミリーなし)	1, 4
A		2, 3, 5-10
X	US 6616741 B1 (Sakura Color Products Corp.) 2003. 09. 09, Claims, Examples & JP 2001-26730 A	1, 4
A		2, 3, 5-10
EA	JP 2004-35848 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004. 02. 05, 【特許請求の範囲】 , 【実施例】 (ファミリーなし)	1-10
EA	JP 2004-35849 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004. 02. 05, 【特許請求の範囲】 , 【実施例】 (ファミリーなし)	1-10